



TITLE:

分子のトポロジカル構造の認識と
諸物性との関連の研究(研究会「形
と空間」,形態形成の科学的研究
(II),科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

細矢, 治夫

CITATION:

細矢, 治夫. 分子のトポロジカル構造の認識と諸物性との関連の研究(研究会「形と空間」,形態形成の科学的研究(II),科研費研究会報告). 物性研究 1988, 51(1): A40-A45

ISSUE DATE:

1988-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93483>

RIGHT:

分子のトポロジカル構造の認識と 諸物性との関連の研究

細 矢 治 夫 (お茶の水女子大学理学部化学科)

1. 分子構造のトポロジカルな表現とグラフ理論

1千万近くもある化合物の中の大部分は、炭素原子を含む有機化合物である。それらの中で最も基本的なものが、炭素と水素だけからできている炭化水素である。炭化水素には、それ以上水素原子と結合する余力のない飽和炭化水素と、余力のある不飽和炭化水素とがある。これらの分子の中の原子同士のトポロジカルなつながり(結合)を元素記号を使って表わしたものが化学構造式である。炭化水素の構造式から水素原子とそれらにつながる結合を消して残った炭素原子骨格を点(原子)と線(結合)のつながりで表したものは、グラフ理論における

グラフに他ならない。即ち、グラフとは点
(point 又は vertex)と線(line 又は edge)

の集合として定義されるが、何もない空グラフ ϕ も定義しておくとも便利である。図1に、

ブタン(C_4H_{10})とベンゼン(C_6H_6)の炭素原子骨格を表す分子グラフを示してある。

後で示すが、前者は経路グラフ(path graph, S_N)、後者は環グラフ(cycle graph, C_N)

の例である。

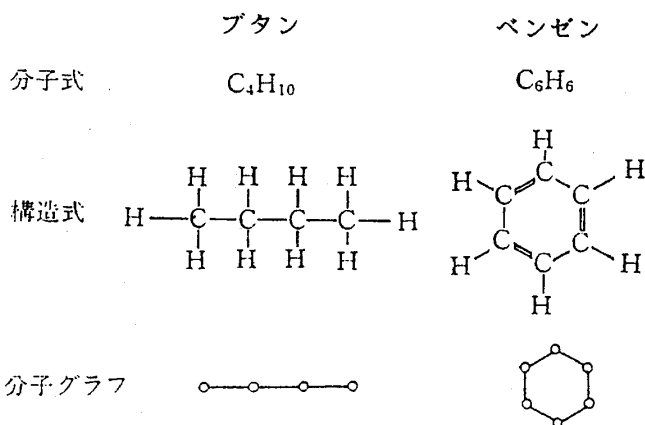
一方グラフGは隣接行列Aという代数的な表現に置き換えられる。N個の点からなるグラフGに対するN行N列の行列Aの要素 A_{ij} は、点iとjが隣接(結合)している場合に1、そうでない場合に0と定義する。また、点iとjの間の最短経路の歩数を要素 D_{ij} にもつ距離行列Dも定義される。Gと

AとDの表現は数学的に等価である。しかしNが大きくなるにつれ、AとDをそのままの形で数学的に処理することには無駄もあるし、演算時間も急速に増大する。そこでできるだけ簡単な数字の組み合わせで、Gの特徴を表わす必要が生じる。

そういう特性化(characterization)の最も一般的なものが特性多項式 $P_G(X)$ である。N行N列の単位行列Eを使って特性多項式 $P_G(X)$ は次のように定義される。

$$P_G(X) = (-1)^N \det(A - X E) \quad (1)$$

\det は行列式をとることを意味している。図1の二つのグラフの特性多項式は、それぞれ、 $X^4 - 3X^2 + 1$ 、 $X^6 - 6X^4 + 9X^2 - 4$ となる。Nが小さいうちは、グラフごとに異なる $P_G(X)$ が得られるが、ある程度の



$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccc}
 1 & 2 & 3 & 4 \\
 \circ & - & \circ & - & \circ & - & \circ
 \end{array} \\
 G
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \Downarrow \\
 A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 0 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

大きになると異なるグラフでも同じ $P_a(X)$ をもつ場合が出てくる。しかし、特性多項式の係数は何らかのかたちでグラフの大きさ、枝分かれ、環の大きさとからみ合いを反映しているはずである。その関係を知るためには、トポロジカルインデックスという特性量が役にたつ。

2. トポロジカルインデックス

1971年に筆者はつぎのようなトポロジカルインデックスを定義した。¹⁾ その後種々のインデックスが提出されて、現在では筆者のインデックスはZ-インデックス、これらのインデックスの総称としてトポロジカルインデックスと呼ばれることのほうが多いが、ここではあえてZ-インデックスをトポロジカルインデックスと呼ぶことにする。

グラフ G の中で互いに隣り合わない k 本の線を選ぶ組み合わせの数を非隣接数 $p(G, k)$ と定義する。ただし、 $p(G, 0)$ は1と定義する。この $p(G, k)$ を使って、Z 数え上げ多項式 $Q_a(X)$ とトポロジカルインデックス Z_a をそれぞれ次のように定義する。

$$Q_a(X) = \sum_{k=0}^n p(G, k) X^k \quad (2)$$

$$Z_a = \sum_{k=0}^n p(G, k) = Q_a(1) \quad (3)$$

図1のグラフについては容易に

$$Q_a(X) = 1 + 3X + X^2 \quad Z_a = 5,$$

$$Q_a(X) = 1 + 6X + 9X^2 + 2X^3 \quad Z_a = 18,$$

が得られる。 $P_a(X)$ と $Q_a(X)$ との間には、かなり近い関係のあることが予想される。

簡単なグラフの系列について、 $P_a(X)$ の係数と $p(G, k)$ の値を求めると表1と2が得られる。環を

表 1

N	グラフ	$p(G, k)$					Z_a
		$k=0$	1	2	3	4	
1		1					1
2		1	1				2
3		1	2				3
4		1	3	1			5
5		1	4	3			8
6		1	5	6	1		13
7		1	6	10	4		21
8		1	7	15	10	1	34

表 2

N	G	$P(G, k)$					Z_a
		$k=0$	1	2	3	4	
3		1	3				4
4		1	4	2			7
5		1	5	5			11
6		1	6	9	2		18
7		1	7	14	7		29
8		1	8	20	16	2	47

もたないグラフを木グラフ (tree) と呼ぶが、木グラフでは一般に次の関係が成立する。

$$P_G(X) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k p(G, k) X^{N-2k} \quad (4)$$

非木グラフ(non-tree graph)では、若干の補正項が必要になるが、それも全て元のグラフの部分グラフについての $p(G, k)$ の数え上げの組み合わせで厳密に説明される。更に興味深いことには、表1と2の系列についてのトポロジカルインデックスが、それぞれフィボナッチ数列とルカ数列をつくることがわかる。又トポロジカルインデックスは、化合物の異性体(点と線の数と同じで、トポロジカルな構造の異なるグラフ同士をいう)の間の識別や性質の違いについての議論にも使われるが、その問題は後に紹介する。

3. マッチング多項式と直交多項式

$p(G, k)$ を使ってマッチング多項式を次のように定義する。

$$\alpha_G(X) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k p(G, k) X^{N-2k} \quad (5)$$

種々の系列のグラフのマッチング多項式は典型的な直交多項式と密接な関係にあることが示された。

表1と2のグラフ(S_N 及び C_N)は、それぞれチェビシェフの第2種、第1種の多項式、 $U_N(\cos \theta)$ と $T_N(\cos \theta)$ に変換される。即ち、

$$U_N(\cos \theta) = \sin(N+1)\theta / \sin \theta \quad (6)$$

$$T_N(\cos \theta) = \cos N\theta \quad (7)$$






と定義すると、

$$\alpha_{S_N}(X) = U_N(X/2) \quad (8)$$

$$\alpha_{C_N}(X) = 2 T_N(X/2) \quad (9)$$

が得られる。

N 個の点の間を全て結んだグラフを完全グラフ(K_N)というが、このマッチング多項式はエルミート多項式 $H_N(X)$ と次のように対応する。

N	K_N	$\alpha_{K_N}(X)$	$H_N(X)$
1		X	$2X$
2		$X^2 - 1$	$4X^2 - 2$
3		$X^3 - 3X$	$8X^3 - 12X$
4		$X^4 - 6X^2 + 3$	$16X^4 - 48X^2 + 12$
5		$X^5 - 10X^3 + 15X$	$32X^5 - 160X^3 + 120X$

$$\alpha_{KN}(X) = 2^{-N/2} H_N(X/\sqrt{2}) \quad (10)$$

ただし、

$$H_N(X) = (-1)^N \exp(X^2) d^N/dX^N \{ \exp(-X^2) \} \quad (11)$$






2種類の点、例えば白と黒、の間は全て線で結ぶが、同じ仲間の間は結ばないグラフを二色完全グラフというが、白と黒の点の数が等しい二色完全グラフ $K_{N,N}$ のマッチング多項式はラゲールの多項式に一致する。





$$\alpha_{KN,N}(X) = (-1)^N N! L_N^0(X^2) \quad (12)$$

ただし、
$$L_N^M(X^2) = \sum_{k=0}^N (-1)^k \binom{N+M}{N-k} X^k / k! \quad (13)$$

である。更に白と黒の点の数の違う場合については、マッチング多項式がラゲールの陪多項式に一致する。

このように、ルジャンドル多項式を除いた代表的な直交多項式が、それぞれ基本的なグラフの系列のマッチング多項式に一致するのは、その背後に何があるのであろうか。この問題は化学には直接関係がないが、数学的に非常に気になる問題である。

N	$K_{N,N}$	$\alpha_{KN,N}(X) = (-1)^N L_N(X^2)$
0		1
1		$x^2 - 1$
2		$x^4 - 4x^2 + 2$
3		$x^6 - 9x^4 + 18x^2 - 6$
4		$x^8 - 16x^6 + 72x^4 - 96x^2 + 24$

M	N	$K_{M,N}$	$\alpha_{KM,N}(X)$	$L_M^{M-N}(X)$
2	1		$x^3 - 2x$	$2x - 4$
3	1		$x^4 - 3x^2$	$-6x + 18$
3	2		$x^5 - 6x^3 + 6x$	$-3x^2 + 18x - 18$
4	2		$x^6 - 8x^4 + 12x^2$	$12x^2 - 96x + 144$

$$\alpha_{KM,N} = \{ (-1)^N N! X^{M-N} / N! \} L_M^{M-N}(X^2) \quad (M > N)$$

4. 分子の諸性質の構造依存性²⁾

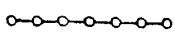
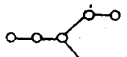
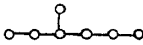
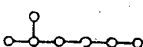
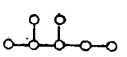
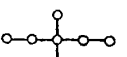
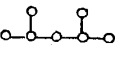
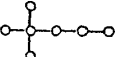

分子のトポロジカルな構造がその物質の種々の性質に関係しているということが、実験事実の集積から経験的に知られている。その構造活性相関の問題を第一原理から定量的に説明することは、一般的に難しいが、その突破口を開くためにも、数学的に素性の知られているトポロジカルインデックスのような構造パラメーターと諸性質の間関係を解析する意味があるであろう。

表3には、ヘプタン C_7H_{16} の9種の異性体の分子グラフのトポロジカルインデックスと沸点の間関係を示してある。まず注目すべきことは、これら9種の異性体のトポロジカルインデックスが、分子の枝分かれと共に小さくなり、13から21までのひとつずつ違う値をとっているということである。そして、沸点はその値と平行して低くなっている。この他に、これらの炭化水素のエントロピーの値も Z_0 の値と良い平行関係にある(図2)。分子の枝分かれとともに、分子の内部回転の自由度が減少し、それに伴い比熱が小さくなり、エントロピーが減少する、と説明される。

もうひとつ注目すべきパラメーターとして、Wiener の提出した三歩数がある。³⁾ これは、分子内で互いに三歩の関係にある原子の対の数で、ヘプタンの異性体についての値を表3にしめしてある。このパラメーターは、液体の密度や屈折率などと非常に良い相関関係をもっている(図3)。トポロジカルインデックス Z_0 は、分子のトポロジーの動的な面をよく表したインデックスで、三歩数のほうは、分子のトポロジーの静的な面をよく表したインデックスであると解釈されている。

このような熱力学的な物理量の他に、 π 電子の関係する安定化エネルギーや結合次数などもトポロジカルインデックス Z_0 と良い相関にあることが知られている。⁴⁾

表 3 ヘプタンの異性体の分子グラフの2種の
トポロジカルインデックスと熱力学的性質の関係

グラフ	$p(G, k)$				Z_0	bp(°C)	p	d(20°C)
	k = 0	1	2	3				
1 	1	6	10	4	21	98.4	4	0.6838
2 	1	6	9	4	20	93.4	6	0.6982
3 	1	6	9	3	19	91.9	5	0.6871
4 	1	6	9	2	18	90.0	4	0.6786
5 	1	6	8	2	17	89.7	6	0.6951
6 	1	6	7	2	16	86.0	6	0.6933
7 	1	6	8	0	15	80.5	4	0.6727
8 	1	6	7	0	14	79.2	4	0.6739
9 	1	6	6	0	13	80.9	6	0.6901

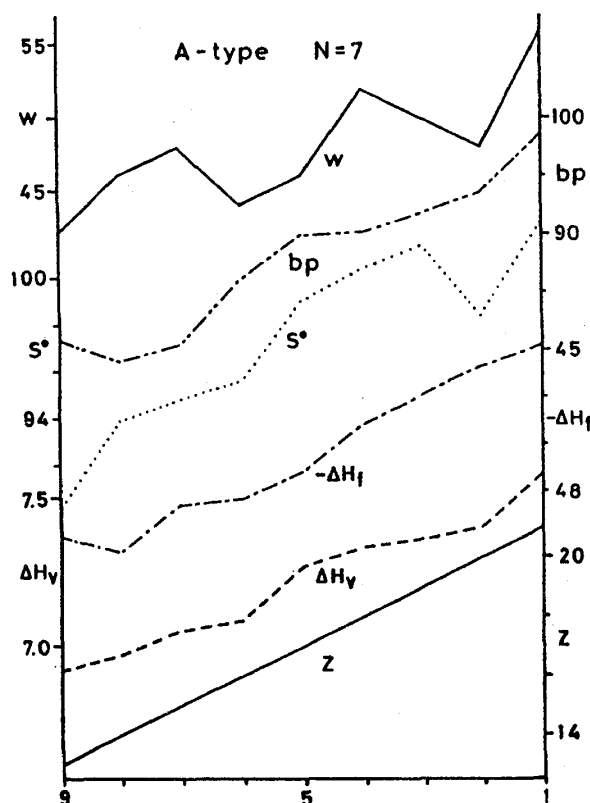


図 2 ヘプタンの異性体の熱力学的な性質の中でZ-インデックスと良い相関をもつもの
bp:沸点, S:エントロピー,
 ΔH_f :生成熱, ΔH_v :蒸発熱,
横軸の番号は、表3の化合物番号

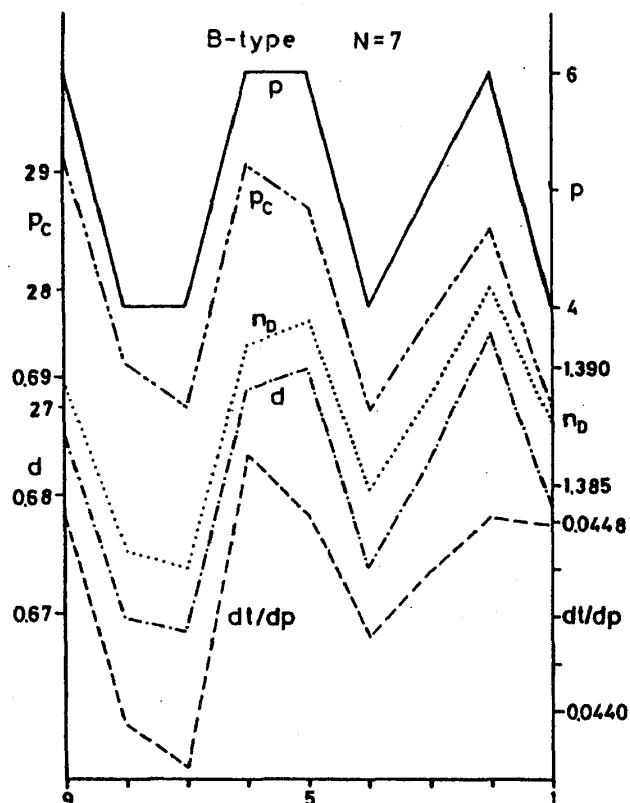


図 3 ヘプタンの異性体の熱力学的な性質の中でZ-インデックスと良い相関をもつもの
 P_c :臨界圧, n_D :屈折率:
d:液体の密度, dt/dp :蒸気圧と
温度の関係

文献

- 1) H. Hosoya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2332 (1971).
- 2) H. Hosoya, K. Kawasaki, K. Mizutani, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 3415 (1972);
H. Narumi, H. Hosoya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1778 (1985).
- 3) H. Wiener, J. Am. Chem. Soc., 69, 17, 2636 (1947).
- 4) H. Hosoya, K. Hosoi, I. Gutman, Theor. Chim. Acta, 38, 37 (1975); H. Hosoya,
K. Hosoi, J. Chem. Phys, 64, 1065 (1976).

討論 (DISCUSSION)

Q. トポロジカル・インデックスの大小は、形から直感できますか？

小川 泰 (筑波大・物理工)

A. 点の数が同じで、環の大きさや数が同じ場合は、枝分かれが増すにつれ小さくなります。点の数と枝分かれの状況が同じような場合は、環の数が増すにつれ大きくなります。だから枝分かれと縮環が同時に変化している場合にトポロジカルインデックスの大小を簡単に予測することは難しいです。